

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-196430

(43)公開日 平成6年(1994)7月15日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01L 21/265		8617-4M	H01L 21/265	C

審査請求 未請求 請求項の数1(全3頁)

(21)出願番号 特願平4-342681

(22)出願日 平成4年(1992)12月22日

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 岩崎 晃嗣

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電  
工株式会社秩父工場内

(74)代理人 弁理士 寺田 實

(54)【発明の名称】 InP単結晶のアニール方法

(57)【要約】

【目的】 生産性が高く、ストレスのないInP単結晶を得る手段を提供する。

【構成】 InP単結晶を800℃以上1060℃以下の温度に維持して熱処理する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 InPインゴット又はInPウェーハを800℃以上1060℃以下の温度で熱処理することを特徴とするInP単結晶のアニール方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はInP単結晶中のストレスを除去するアニール方法に関する。

【0002】

【従来の技術】InP単結晶基板は、主としてその上にエピタキシャル層を成長させ、半導体レーザーを製作するための基板として使用されている。しかし、ストレスが存在している単結晶基板上にエピタキシャル層を成長させた場合、表面のモロロジーが悪いとか、良好な電気特性が得られない等の問題が生じる。単結晶基板中のストレスは、単結晶育成中の熱応力により生じ、それが薄いウェーハ状に加工した後も緩和されずに結晶中に残留したものである。ストレスの無い単結晶基板を得るためには、熱応力の小さい条件で単結晶を育成する必要があるが、LEC法の場合、50℃/cm以上という大きな温度勾配下で単結晶を育成するため、大きな熱応力がかかりストレスが発生するのは避けられない。熱応力の小さい低温度勾配下でInP単結晶を育成する方法として、リン雰囲気中でLEC法を行なう蒸気圧制御LEC法や垂直ブリッジマン法があるが、生産性が非常に悪いのが問題であった。

【0003】

【発明が解決しようする課題】高い生産性でストレスのないInP単結晶基板を製造する方法を提供するのが本発明の目的である。ストレスの生じない単結晶育成法として蒸気圧制御LEC法や垂直ブリッジマン法があることを前述した。LEC法において、結晶育成界面の温度勾配を小さくすると、液体封止剤であるB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の上部の温度が高くなり、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に出た単結晶インゴットの表面からリンが抜け出してしまふ。このリン抜けを防止するために、雰囲気中にリン蒸気の適度な分圧をかける様にしたのが蒸気圧制御LEC法である。この方法においてはリンの蒸気が引上げ炉内壁に凝縮するのを防ぐために内部を2重構造とし、内側の壁をリンが凝縮しない温度に保つ工夫が必要であり、さらに内側の壁からリン蒸気が漏れない様にシールを工夫する必要がある。この様に炉内の構造が複雑になる結果、単結晶育成毎の炉内の清掃作業が煩雑になり、炉の稼働率が低下するという問題が生じる。また、単結晶育成時の温度勾配を小さくした結果直径制御性が悪くなり、そのため多結晶化や双晶発生の確率が高くなり、単結晶収率が低下するという問題も生じている。

【0004】一方、垂直ブリッジマン法は、原料とルツボとのぬれによって、その部分から多結晶が発生してしまい、単結晶収率は非常に低く単結晶の生産手段として

は実用化されるに至っていない。LEC法はInP単結晶を育成するのに最も生産性の高い手法であり、現在、InP単結晶を生産するのに使用されている唯一のものである。しかし、結晶成長界面の温度勾配が50℃/cm以上と大きいと、熱応力によりストレスが発生してしまう。以上の様に、単結晶収率の高い単結晶育成方法では結晶中にストレスが生じ、ストレスの発生しない様な単結晶育成法では単結晶収率が非常に悪いという問題がある。本発明は上記の問題を解決し、ストレスの無い単結晶基板を高収率で得るための方法である。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明においては、単結晶育成は生産性の優れた温度勾配の大きな通常のLEC法もしくは磁場を印加したMLEC法で行なうこととし、その後のアニールによって単結晶育成中に生じたストレスを除去するものである。GaAsにおいてはすでにインゴットアニールが行なわれているが、この目的はもっぱら電気特性の均一性を改善するものであって、ストレスを除去する目的では行なわれていなかった（特開昭51-142270、特開昭61-8917、特開昭61-185923号参照）。

【0006】種々の検討を重ねた結果、発明者は800℃以上融点以下の温度でアニールすることにより単結晶育成中に生じたストレスを除去できることを見出した。このアニールは単結晶を育成したインゴットのままでよいし、ウェーハ状に加工した後もよい。アニールに際しては、アニール中に結晶表面からリンが蒸発するのを防止する必要がある。その手段としてはInPの解離圧以上の圧力のリン蒸気もしくはホスフィン雰囲気中でアニールを行なうとか、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中でアニールを行なうといった方法があげられる。さらに昇温速度や冷却速度は急熱急冷をさけ、結晶がストレスを受けないような範囲内で選定すべきである。具体的には結晶の大きさにもよるが、昇温速度は100℃/時以下、冷却速度は50℃/時以下とすべきである。また、アニール時間は結晶が均一温度になれば良く、通常はインゴットの場合15～30時間、ウェーハの場合は20～60分間を要する。

【0007】

【作用】本発明は温度管理を厳格に実施することにより、結晶を平衡状態に維持することによって結晶中の歪の発生を防止するものである。

【0008】

【実施例】実施例1

LEC法にて育成したSドープInP単結晶インゴットを赤リンと共に石英アンブル内に1×10<sup>-3</sup>Torrの真空中で溶封した。この時に入れた赤リンはアニール温度において全部蒸発した時に1気圧となる様に量を調整した。引き続き溶封したアンブルを均熱炉内にセットし、1000℃、20時間のアニールを行なった。この時の

昇温速度は $100^{\circ}\text{C}/\text{時}$ で冷却速度は $50^{\circ}\text{C}/\text{時}$ とした。アニール終了後外周研削、スライスを行ない、最終的には $350\mu\text{m}$ の厚さの両面ミラーウェーハに仕上げた。一方、LEC法にて育成した後、アニールを行なわなかったインゴットも同様に加工して $350\mu\text{m}$ の厚さの両面ミラーウェーハに仕上げた。両者のストレスを赤外線透過法により観察した結果、アニールを行なわなかったウェーハには周辺部にスリップライン状のストレスがみられたが、アニールを行なったウェーハにはストレスは全く観察されなかった。

#### 【0009】実施例2

LEC法にて育成したSnドープInP単結晶インゴットのみを $1 \times 10^{-5}$  Torrの真空度で石英アンプル内に溶封した。引き続き溶封したアンプルを均熱炉内にセットし、 $800^{\circ}\text{C}$ 、20時間のアニールを行なった。この時の昇温速度と冷却速度はそれぞれ $100^{\circ}\text{C}/\text{時}$ と $50^{\circ}\text{C}/\text{時}$ である。アニール終了後、このインゴットを $350\mu\text{m}$ の厚さの両面ミラーウェーハに仕上げた。又、アニールを行なわなかったインゴットも $350\mu\text{m}$ の厚さの両面ミラーウェーハに仕上げ、ストレスを観察した。そ

の結果、アニールを行なわなかったウェーハには4回対称のストレスが観察されたが、アニールを行なったウェーハではストレスは観察されなかった。

#### 【0010】実施例3

LEC法にて育成したSnドープInP単結晶インゴットを $350\mu\text{m}$ の厚さの両面ミラーウェーハに加工し、ストレスを観察したところ、4回対称のストレスが観察された。このウェーハを $\text{PH}_3$ 気流中で $900^{\circ}\text{C}$ 、30分のアニールを行なった。この時の昇温速度および冷却速度はそれぞれ $50^{\circ}\text{C}/\text{時}$ と $30^{\circ}\text{C}/\text{時}$ である。アニール終了後再びこのウェーハのストレスを観察したところ、ストレスは除去されており見られなかった。

#### 【0011】

【発明の効果】本発明のアニール方法により、単結晶育成中に生じたストレスを除去することができ、ストレスの無いInP単結晶基板を高収率で製造することができる。この単結晶基板を用いることによってエピタキシャル層の品質向上や収率向上が可能となり、レーザーダイオード等のデバイスの性能向上や収率向上が可能となる。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第2区分  
 【発行日】平成8年(1996)10月18日

【公開番号】特開平6-196430  
 【公開日】平成6年(1994)7月15日  
 【年通号数】公開特許公報6-1965  
 【出願番号】特願平4-342681  
 【国際特許分類第6版】

H01L 21/265  
 【F I】  
 H01L 21/265 C 7352-4M

【手続補正書】

【提出日】平成7年5月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 InPインゴット又はInPウエーハを1000℃以上1060℃以下の温度で熱処理することを特徴とするInP単結晶のアニール方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】種々の検討を重ねた結果、発明者は1000℃以上融点以下の温度でアニールすることにより単結晶育成中に生じたストレスを除去できることを見出した。このアニールは単結晶を育成したインゴットのままでも良いし、ウエーハ状に加工した後でもよい。アニールに際しては、アニール中に結晶表面からリンが蒸発す

るのを防止する必要がある。その手段としてはInPの解離圧のリン蒸気もしくはホスフィン雰囲気中でアニールを行なうとか、B、O<sub>2</sub>中でアニールを行なうといった方法があげられる。さらに昇温速度や冷却速度は急熱急冷をさけ、結晶がストレスを受けないような範囲内で選定すべきである。具体的には結晶の大きさにもよるが、昇温速度は100℃/時以下、冷却速度は50℃/時以下とすべきである。また、アニール時間は結晶が均一温度になれば良く、通常はインゴットの場合15～30時間、ウエーハの場合は20～60分を要する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】

【作用】本発明は温度管理を厳格に実施することにより、結晶を平衡状態に維持することによって結晶中の歪を除去するものである。

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-196430

(43)Date of publication of application : 15.07.1994

---

(51)Int.Cl.

H01L 21/265

---

(21)Application number : 04-342681

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 22.12.1992

(72)Inventor : IWASAKI AKITSUGU

---

## (54) ANNEALING METHOD FOR INP SINGLE CRYSTAL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a stress-free single crystal substrate in a high yield by annealing an InP ingot or an InP wafer at the melting point higher than the prescribed value or lower.

**CONSTITUTION:** An S-doped InP single crystal ingot, which is formed by a LEC method, is melt-sealed together with red phosphorus in a vacuum quartz ampul of  $1 \times 10^{-5}$  Torr. The quantity of red phosphorus contained in the above-mentioned melt-sealing is controlled in such a manner that it becomes 1 atm in pressure when it is entirely evaporated at the annealing temperature. The melt-sealed ampul is set in a soaking pit, and it is annealed at  $1000^{\circ}\text{C}$  for twenty hours. After the annealing operation has been conducted at the programming rate of  $100^{\circ}\text{C/hr}$  and at the cooling rate of  $50^{\circ}\text{C/hr}$ , the circumference of the ampul is ground, sliced and finally, a double side mirror-polished wafer of  $350\mu\text{m}$  in thickness is formed. As a result, the stress generated while crystal is grown can be removed, and stress-free InP single crystal can be manufactured in a high yield.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.05.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.01.1998

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office